

形状记忆高分子材料的研究及应用

胡金莲, 杨卓鸿

(香港理工大学纺织与制衣学系, 香港 九龙 红磡)

摘要: 形状记忆材料可通过热、化学、机械、光、磁或电等外加刺激, 触发材料作出响应, 从而改变材料的技术参数。本文综述形状记忆高分子材料, 如聚氨酯、交联聚乙烯、聚酯和反式 1, 4 聚异戊二烯等的研究进展, 分析高分子材料的形状记忆机理, 介绍形状记忆高分子材料在纺织中的应用, 并展望其应用前景。

关键词: 防皱整理剂; 形状记忆; 高分子材料; 聚氨酯; 织物

中图分类号: TS195.21 文献标识码: A 文章编号: 1000-4017(2004)03-0044-04

Research and application of shape memory polymer

HU Jin-lian, YANG Zhuo-hong

(Institute of Textile and Clothing, Hongkong Polytechnic University, Hunghom, Kowloon, Hongkong)

Abstract: Shape memory polymer can response to the external stimulation such as heat, chemicals, mechanism, light, magnetism, electricity and so on, to change its technical parameters. This paper details the development of shape memory polymers for example, polyurethane, crosslinked polyethylene, polyester as well as trans 1, 4-polyisoprene. Mechanism of shape memorizing of high molecular material is analyzed, application and developing prospect in textile industry are introduced.

Key words: crease proofing agent; shape memory; high molecular material; polyurethane; fabric

1 前言

自 20 世纪 60 年代以来, 形状记忆材料以其独特的性能引起了人们极大的兴趣。形状记忆材料可通过热、化学、机械、光、磁或电等外加刺激, 触发材料作出响应, 从而改变材料的技术参数, 诸如形状、位置、应变、硬度、频率、摩擦和动态或静态特征等。由于形状记忆材料具有优异的性能, 诸如形状记忆效应、高回复形变、良好的抗震性和适应性, 以及易以线、颗粒或纤维的形式与其他材料结合形成复合材料等, 使其发展越来越受到重视^[1,2]。形状记忆高分子或形状记忆聚合物(SMP, Shape Memory Polymer)作为一种功能性高分子材料, 是高分子材料研究、开发、应用的一个新分支, 并且由于形状记忆高分子与纺织材料具有相容性, 在纺织、服装以及医疗护理产品中具有潜在应用优势^[3]。本文综述了热致形状记忆高分子材料的研究进展, 及其在纺织中的应用前景。

2 形状记忆机理及其过程

高分子的形状记忆过程可以简单表示为^[4]:



式中: l —— 样品原长;

l' —— 形变量;

t_g —— 聚合物玻璃态温度;

t_{ms} —— 聚合物软链段熔化温度。

其作用机理也可以通过图 1 分子模型予以解释:

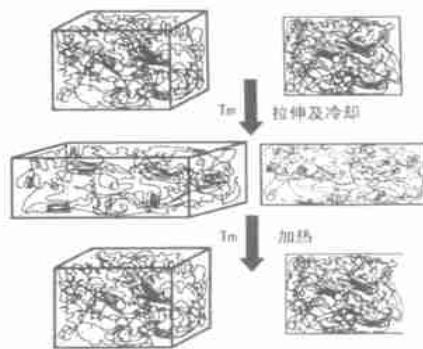


图 1 形状记忆材料的机理分子模型

对于形状记忆效应, 美国麻省理工学院教授 Langer 用高分子材料形状变化予以形象地表示^[5]:

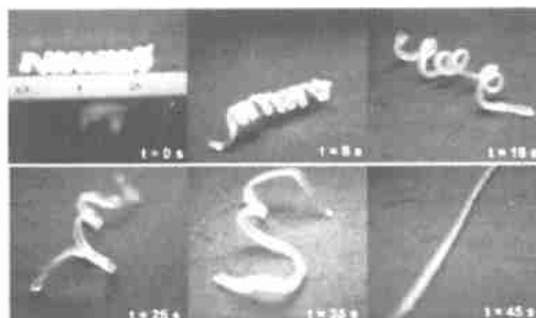


图 2 形状记忆效应

图 2 表示, 形状记忆聚合物在 65℃ 的温度下, 45 s 内回复至其原始形态的过程。

通常认为, 这类形状记忆聚合物可看作是两相结构, 即由在形状记忆过程中保持固定形状的固定相(或硬链段)和随温度变化, 能可逆地固化和软化的可逆相(或软链段)组成。可逆相一般为物理交联结构, 通常在形状记忆过程中表现为软链段

收稿日期: 2003-12-14

作者简介: 胡金莲, 女, 博士, 香港理工大学纺织与制衣学系副教授, 博士生导师; 杨卓鸿, 男, 香港理工大学在读博士后。

结晶态、玻璃态与熔化态的可逆转换;固定相则包括物理交联结构或化学交联结构。在形状记忆过程中其聚集态结构保持不变,一般为玻璃态、结晶态或两者的混合体。因此,该类聚合物的形状记忆机理可以解释为:当温度上升到软链段的熔点或高弹态时,软链段的微观布朗运动加剧,易产生形变,但硬链段仍处于玻璃态或结晶态,阻止分子链滑移,抵抗形变,施以外力使其定形;当温度降低到软链段玻璃态时,其形变被冻结固定下来,提高温度,可以回复至其原始形状。也可以这样认为,形状记忆高分子就是在聚合物软链段熔点温度上表现为高弹态,人为地在高弹态变化过程中引入温度下降或上升等因素,高分子材料则发生从高弹态到玻璃态之间转化的过程^[9]。

3 形状记忆高分子材料

3.1 聚氨酯

形状记忆聚氨酯是目前研究的最为广泛而具体的一类形状记忆高分子材料。这类聚合物具有良好的生物相容性和力学性能,通过调节各组分的组成和配比,可以得到具有不同转变温度的材料。聚氨酯通常由多异氰酸酯、聚醚或聚酯,以及扩链剂反应而成,但形状记忆聚氨酯对其原料组分均有一定的要求:

(1)软链段与硬链段的相分离必须足够充分,相分离程度越高,形状记忆特性越好。

(2)硬链段含量适当,能起到交联点的作用。

(3)软链段应有一定结晶度。所用聚醚或聚酯的分子链应尽量规整,其分子量至少在 2000 以上。

对形状记忆聚氨酯的研究最早可追溯到 20 世纪 80 年代末。后来 Hayashi 于 90 年代初开发了响应温度为 25~55℃的形状记忆聚氨酯品种^[7,8],并申请了一系列专利^[9,10]。在此基础上,日本三菱重工公司成功地开发出一类有形状记忆功能的聚氨酯类聚合物(Diaplex),能广泛地应用于服装、医疗、航空航天、化学、工业材料、信息技术以及食品和整容化妆等行业^[11]。韩国 Byung 等以羟基封端的聚己内酯为软段,芳香二异氰酸酯-小分子链二醇为硬段,合成形状记忆聚氨酯,并研究了软段分子量和软段含量等因素对形状记忆聚氨酯力学性能的影响^[12-14]。另外,中国科技大学有关研究人员采用溶液聚合的方法合成了具有形状记忆功能的线性多嵌段聚氨酯,对体系的结晶性、微相分离行为进行研究^[15]。近年来,本课题组也对形状记忆聚氨酯的合成、结构及其性能进行比较系统的研究,首次在分子设计中引入交联剂,得到了适度交联的形状记忆聚氨酯。此外,还对形状记忆聚氨酯作为纺织材料,在纺织中的应用进行研究和探索^[16-18]。

3.2 交联聚乙烯

据有关文献报道,交联聚乙烯是最早获得实际应用的形状记忆高分子材料。通过物理交联或化学交联方法,控制适当的结晶度和交联度,使大分子链交联成网状结构作为固定相,而以结晶的形成和熔融作为可逆相,得到具有形状记忆效应的交联聚乙烯,其响应温度在 110~130℃左右。交联后的聚乙烯在耐热性、力学性能和物理性能等方面有了明显改善,并且由于

交联,分子间的键合力增大,阻碍了结晶,从而提高聚乙烯的耐常温收缩性和透明性^[19-21]。

3.3 聚酯

聚酯是大分子主链上含有羧基酯键的一类聚合物。通过过氧化物交联或辐射交联,也可获得形状记忆功能。调整聚合物羧酸和多元醇组分的比例,还可制得具有不同响应温度的形状记忆聚酯。它们具有较好的耐气候性、耐热性、耐油性和耐化学药品性,但耐热水性能不太好。目前研究较为广泛的聚酯有聚对苯二甲酸乙二酯、聚己内酯和聚乳酸等^[22-24]。

3.4 反式 1,4-聚异戊二烯

未经交联的反式聚异戊二烯为结晶的热塑性聚合物,没有形状记忆效应。但反式聚异戊二烯分子链中含有双键结构,可以使它们像天然橡胶一样进行配合和硫化。经硫磺或过氧化物交联得到的具有化学交联结构的反式聚异戊二烯,表现出明显的形状记忆效应。其形状记忆效果与回复温度,可以通过配比、硫化程度,以及添加物来调节。此类反式聚异戊二烯具有形变速度快、回复力大,以及回复精度高等特点,但耐热性和耐气候性差^[25,26]。

3.5 其他

目前有关文献报道的具有形状记忆效应的聚合物还有聚环氧乙烷共聚物、聚降冰片烯^[27]、苯乙烯-丁二烯共聚物^[28]和聚氯乙炔^[29]等。

4 形状记忆高分子材料在纺织中应用

与形状记忆合金相比较而言,形状记忆高分子材料的研究历史不长,但由于其具有质轻价廉、形变量大、成形和赋形容易,以及形状回复温度便于调整等优点,目前已在医疗器材、包装材料和汽车等领域广泛应用^[30-34]。它们在纺织服装方面的应用,既可以纺丝以赋予纱线记忆功能(如日本开发的聚氨酯弹性纤维 Diaplex),也可以作为织物涂层剂进行功能性涂层,对织物进行形状记忆整理。具体来说,目前的应用主要有以下两个方面,且其材料大多集中于形状记忆聚氨酯。

4.1 在防水透气织物中的应用

利用形状记忆聚氨酯的透气性可受温度控制这一特点,在响应温度范围附近其透气性有明显的改变,将响应温度设定在室温,则涂层织物能起到在低温(低于响应温度)时,低透气性的保暖作用;在高温(高于响应温度)时,高透气性的散热作用。由于薄膜的孔径远远小于水滴平均直径,可起到防水效果,从而使织物在各种温度条件下都能保持良好的穿着舒适性。

据日本三菱重工公司报道,采用形状记忆聚氨酯涂层织物“Azekura”不仅可以防水透气,而且其透气性可以通过体温加以控制,达到调节体温的作用。其作用机理在于聚氨酯的分子间隔会随体温的升高或降低而扩张或收缩,正如人体皮肤一样,能根据体温张开或闭合毛孔,而起到调温保暖的作用,从而改善织物对穿着环境的适应性及舒适性^[35-37]。

4.2 在防皱整理中的应用

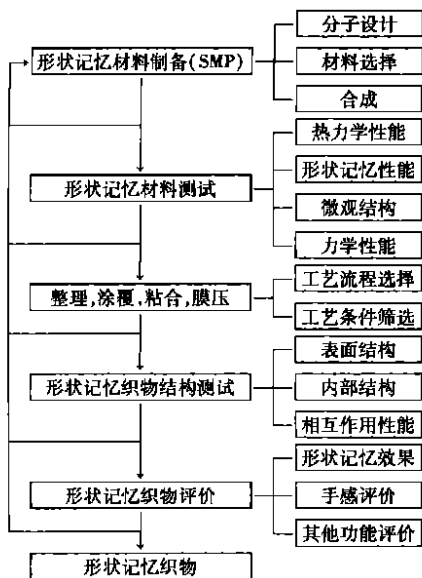
利用聚合物的形状记忆恢复功能,以此类织物纱线或经形状记忆整理的织物制成的服装,具有不同于传统意义上的防皱

功能。当此类服装具有足够强的形状记忆功能时,服装在常温下形成的折皱可以通过升温来消除折痕,回复至原来的形状。甚至我们可以将响应温度设计在室温或人体温度范围内,从而可即刻消除形成的折皱。

日本 Kobayashi 及 Kayashi 等曾报道,利用形状记忆高分子粉末对织物进行涂层整理,经整理的织物能在常温或高温下恢复折皱痕迹,具有良好的形状记忆效果^[10]。

4.3 本课题组工作进展

近年来,本课题组进行了形状记忆高分子材料及其在纺织中的应用研究,并得到了香港研究发展局及香港工业界的资助。依托项目资助,我们对形状记忆材料在纺织中的应用进行了深入和系统的研究,对整个项目提出了如下工作流程图:



5 展望

形状记忆高分子材料与形状记忆合金、形状记忆陶瓷相比,具有记忆效应大、响应温度低、价廉、易加工成形和适应范围广等特点,但尚存在着许多不足之处,如形变回复小、耐热性差和回复精度不高等。因而,在形状记忆聚合物的分子设计和复合材料的研究等方面,还有待于进一步研究,在应用开发方面的工作还具有极大的潜力可控。

随着研究的进一步深入,形状记忆聚合物的性能将不断提高,成本不断降低。形状记忆聚合物作为一种新型的功能性高分子材料,将在纺织、服装和日用品等领域得到更广泛的应用,并获得良好的经济效益和社会效益。

参考文献:

[1] Funakuba H. Shape Memory Alloys. Gordon and Breach Publisher[J], New York, 1987, (1).
 [2] Welz G, Sandstrom R, Mlyazaki S. Review Shape-memory Materials and Hybrid Composites for Smart Systems[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 3743-3762.
 [3] Gordon R F. Shape memory polyurethanes has biomedical applications []. Advanced Materials & Processes, 1994, 3, 9.

[4] Stein C, Nagai H, Ueda A, Isomura S. Articles having shape recovering properties and a method for using it[P]. USP, 4831094.
 [5] Lendlein A, Langer R. Biodegradable, Elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications[J]. Science, 2002, 296: 1673-1676.
 [6] Hayashi S. Room-temperature-functional shape-memory polymers[J]. Plastics Engineering, 1995, 51(2):29-31.
 [7] Hayashi S. Shape memory polyurethane elastomer molded article[P]. USP, 5145935.
 [8] Takahashi T, Hayashi N, Hayashi S. Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(7): 1061-1069.
 [9] Hayashi S, Fujimura H, Shimizu M. Shape memory film[P]. USP, 5139832.
 [10] Kobayashi K, Hayashi S. Shape memory fibrous sheet and method of imparting shape memory property to fibrous sheet product [P]. USP, 5098776.
 [11] Tobushi H, Hara H, Yamada E, Hayashi S. The mechanical properties of shape memory polymer of polyurethane series and their applications [C]. in Proceeding of the 3rd international Conference on Intelligent Materials, 1996.
 [12] Jeong H M, Kim B K, Choi Y J. Synthesis and Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyurethanes Elastomers[J]. Polymer, 2000, 41: 1849-1855.
 [13] Han M J, Ji H S. Miscibility and shape memory property of poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyurethanes blends [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 5457-5463.
 [14] Kim B K, Shin Y J, Cho S M, Jeong H M. Shape-memory behavior of segmented polyurethanes with an amorphous reversible phase: the effect of block length and content[J], J. Poly. Sci B: Polym. Phys. 38 (2000), 2652-2657.
 [15] a; Li K F, Hou J N, Zhu W, Zhang X, Xu M, Luo X L, Ma D Zh, Kim B K. J. Appl. Poly. Sci., 1996, 62: 631; b; Li F K, Chen Y, Zhu W, Zhang X, Xu M. Shape memory effect of polyethylene/nylon 6 graft copolymers[J], Polym., 1998, 39(26):6929-6934.
 [16] Jinlian Hu, Xuemei Ding, Xiaoming Tao, Jianming Yu. Shape Memory Polymers and Their Applications to Smart Textile Products[J]. Journal of China Textile University, 2002, 19(3): 89-93.
 [17] Yuemin Zeng, Jinlian Hu, Haojing Yan. Temperature Dependency of Water Vapor Pemeability of Shape Memory Polyurethane[J]. China Textile University, 2002, 19(3): 52-57.
 [18] Yuemin Zeng, Haojing Yan, Jinlian Hu, Influence of the Surfactants on Microstructure and the Properties of Wet Coagulation Polyurethane Film [J]. China Textile University, 2002, 19(2): 15-18.
 [19] Preston K, Donald G, John R. NASA contractor report[]. 1969, NASA CR-1384.
 [20] 刘振波,凌维有. 辐射交联聚乙烯热收缩材料的性能和应用[J]. 塑料科技, 1987, (1): 8-12.
 [21] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 77th Edition[J], New York: CRC Press, 1996-1997, (9): 51-54.
 [22] Ota S. Current Status of Irradiated Heat-Shrinkable Tubing in Japan [J]. Radiation Physics Chemistry, 1981, 18(1-2): 81-87.
 [23] Lee C H, Hwang J Y, Seok B. Polyester Prepolymer Showing Shape Memory Effect[P]. USP, 5442037.
 [24] 宋春雷,姜炳政. 聚琥珀酸丁二酯的辐射交联和它的热变形行为 [J]. 高分子学报, 2001, (5): 691-693.
 [25] 姚薇,宋景社,贺爱华,左文波,贺继东,黄宝琛. 合成反式-1,4-聚异戊二烯的硫化与性能[J]. 弹性体, 1995, (4): 1-7.

烘房导带、防缩呢毯系列

上海工业用呢厂诸翟分厂是全国首家开发、生产烘房导带、防缩呢毯等产业用运输带的企业, 技术力量雄厚, 售后服务完善。

主要产品有:

- 1、各种烘房导带、印花衬毯、印花机衬网及罐蒸机出布带, 耐高温转移印花毯, 适合国内外圆网、平网印花机、罐蒸机等。
- 2、防缩呢毯: 适合各种进口、国产预缩机。
- 3、各种工业用帆布、聚酯螺旋网等工业用纺织品。

欢迎新老客户垂询!

联系地址: 上海市北青路 1128 号

邮编: 201107

联系电话: 021-62211137 62211136

传真: 021-62211449

E-mail: zdgyn@online.sh.cn

网址: <http://www.sh-techtexiles.com>

- [26] 宋景社, 黄宝琛, 潘若盛, 姚 薇. 高反式-1, 4-聚异戊二烯形状记忆材料的研究[J]. 弹性体, 1998 (10): 1-5.
- [27] 张洪敏, 候元雪. 活性聚合[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998, 290.
- [28] Shizuo K, Nobuo N. Cross-linked Polymer Having shape Memorizing Property. Method of Its Use and Molded Article Having Shape Memory [P]. USP, 5043396.
- [29] 张秀斌, 岳 军. 紫外线交联 PVC 的研究[J]. 现代塑料加工及其应用, 2001, 13: 5-8.
- [30] Russell D, Elton S F, Congalton D. Themally insulating textile [P]. UKP, G B 2328401.
- [31] Hachisuka H, Kondo Y, Ikeda K, Takano H, Mochizuki A. Separation membrane and method of producing the same and shape memory polymer composition [P]. USP, 5910357, 1999, 6, 8.
- [32] Hayashi S. Conference, US-Japan Workshop on Smart Materials and Structures [C], Seattle, W. A., USA (1995 12: 3-4).
- [33] Gordon, R. F. Shape Memory Polyurethane has Biomedical applications [J]. Advanced Materials & Processes, 1994 (3): 9.
- [34] 曾跃民, 严灏景, 胡金莲. 形状记忆聚氨酯的性能及其应用[J]. 印染, 2001, 27(1): 5-7.
- [35] Kobayashi K, Hayashi S. Woven fabric made of shape memory polymers [P]. USP, 5128197.
- [36] Russell D, Elton S F, Congalton D. Themally insulating textile [P]. UKP, G B 2328401.
- [37] Hachisuka H, Kondo Y, Ikeda K, Takano H, Mochizuki A. Separation membrane and method of producing the same and shape memory polymer composition [P]. USP, 5910357.

(▲上接第 43 页)

式中: R—CH₃, H

如果应用最新开发的染料和柔软剂, 分散染料染涤纶的染后热迁移将会得到很好解决。☞

参考文献:

- [1] 田利明. 2002 年我国染料和有机颜料工业发展回顾[J]. 印染, 2003, 8~16.
- [2] 陈荣圻. 染料化学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1989, 359~363.
- [3] 王菊生. 染整工艺原理(第三册)[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1984, 578~582.
- [4] 陈荣圻. 环保型纺织用染料综述[C]. 2002 全国染料行业信息发布会论文集, 2002, 53~79.
- [5] Giles C H, Mckay R B. Light Fastness of Dyes [J]. T. R. J., 1963, 33: 527.
- [6] Bently P, Mckelkar J F, Phillips G O. Photochemistry of Dyes, Fibres and Dye-Fibre Systems [J]. Rev. Prog. Coloration, 1974, (5): 33.
- [7] 世界染料品种 2000 年[M]. 辽宁: 沈阳化工研究院, 2001.
- [8] 陈跃文, 张 平. 从活性染料的染色特征看影响色牢度的因素[J]. 染整科技, 2003, (5): 32~44.
- [9] 陈荣圻, 王建平. 禁用染料及其代用(第二版)[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1998, 207~226.
- [10] 崔浩然. 分散染料热迁移性对染品质量的影响[J]. 印染, 2003, 29(10): 13~17.
- [11] 《最新染料使用大全》编写组. 最新染料使用大全[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1996, 301~302.
- [12] 陈荣圻, 王建平. 生态纺织品与环保染料[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2002, 341~343.
- [13] 王太炎. 纺织品用亲水性氨基硅油的研制和应用[C]. 浙江省纺织印染助剂情报网十三届年会论文集, 2003, 8: 31~42.
- [14] 杨荫堂. 亲水、柔软、不粘辊、可复染新一代有机硅柔软剂[C]. 浙江省印染助剂情报网十三届年会论文集, 2003, 8: 48~52.